

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012793

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

C08G 64/16

(21)Application number : 2001-195990

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : NAGASHIMA HIROMITSU

KURATANI TAKESHI

AKAMATSU JUNYA

NOMURA TOSHIHIRO

(54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC-ALIPHATIC COPOLYMERIZED POLYCARBONATE

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an aromatic-aliphatic copolymerized polycarbonate of high molecular weight having excellent hue through a transesterification process.

SOLUTION: An aromatic carbonic diester and a mixture of a hydroxyl compound bearing an alicyclic structure and an aromatic dihydroxy compound are subjected to polycondensation reaction by using one or more upright type polymerization tanks to form a polymer with a weight-average molecular weight of 3,000-20,000, the formed polymer is guided to an upright type polymerization tank equipped with double-helical ribbon blades to form a polymer with a weight-average molecular weight of 20,000-40,000, finally the formed polymer is fed into a horizontal polymerization tank equipped with two rotary shafts and a plurality of stirring blades which are constituted with a plurality of annular supporting plates individually attached rectangularly to the corresponding shafts and scraping plates that are rectangularly attached to individual top ends of the annular supporting plates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-12793
(P2003-12793A)

(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 64/30		C 0 8 G 64/30	4 J 0 2 9
64/16		64/16	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-195990(P2001-195990)	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成13年6月28日(2001.6.28)	(72)発明者	長島 広光 三重県四日市市日永東2丁目4番地16号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内
		(72)発明者	倉谷 武 三重県四日市市日永東2丁目4番地16号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内
		(72)発明者	赤松 純也 三重県四日市市日永東2丁目4番地16号 三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 エステル交換法により色相に優れた高分子量の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂を効率良く製造する方法を提供するものである。

【解決手段】 芳香族炭酸ジエステルと脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物の混合物を少なくとも一基以上の堅型重合槽内で重縮合させて重量平均分子量3000~20000のポリマーを生成させ、次いで該ポリマーをダブルヘリカルリボン翼を具備する堅型重合槽に導き重量平均分子量20000~40000のポリマーを生成させ、次いで該ポリマーを2本の回転軸と、それら二本の回転軸にそれぞれ相対して軸に対して直角方向に取り付けられた複数個の環状の支持板とそれら環状の支持板の各先端に支持板に対して直角方向に取り付けられた掻き取り板とで構成された複数個の攪拌翼を有している横型重合槽に供給して重縮合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エステル交換触媒の存在下、芳香族炭酸ジエステルと脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物とを重縮合させて芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを製造する方法において、

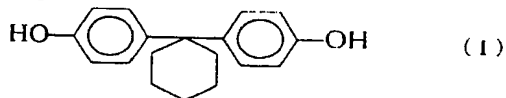
(1) 上記芳香族炭酸ジエステルと脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物の混合物を少なくとも一基以上の堅型重合槽内で重縮合させて重量平均分子量 3000~20000 のポリマーを生成する第 1 工程と、(2) 第 1 工程で生成したポリマーをダブルヘリカルリボン翼を具備する堅型重合槽に導き重量平均分子量 20000~40000 のポリマーを生成する第 2 工程と、(3) 第 2 工程で生成したポリマーを 2 本の回転軸と、それら二本の回転軸にそれぞれ相対して軸に対して直角方向に取り付けられた複数の環状の支持板とそれら環状の支持板の各先端に支持板に対して直角方向に取り付けられた掻き取り板とで構成された複数の攪拌翼を有していると共に、前記 2 本の回転軸にそれぞれ取り付けられた相対する攪拌翼が軸方向から見て 90 度の位相角となるように配置されており、且つ前記 2 本の回転軸を一方の攪拌翼の先端が他方の回転軸に近接して通過するように保持しつつ回転させる回転機構を備えた横型重合槽に供給して重縮合させ、重量平均分子量 40000~70000 の高分子量ポリカーボネートを生成する第 3 工程と、を経てポリカーボネートを製造することを特徴とする芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 2】 第一工程が少なくとも二基以上の堅型重合で反応を行い、一槽目の反応率を 50%~85%、二槽目の反応率を 90%以上とする請求項 1 記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 3】 芳香族ジヒドロキシ化合物が、下記

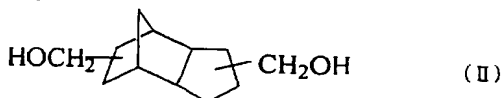
(I) 式で表される 1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである請求項 1 または 2 記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【化 1】



【請求項 4】 脂環構造を有するジヒドロキシ化合物が、下記 (II) 式で表されるトリシクロ(5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノールであることを特徴とする請求項 1~3 何れか 1 項記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【化 2】



【請求項 5】 芳香族炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートであることを特徴とする請求項 1~4 何れか 1 項記載の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂のエステル交換法による製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、BPAと記す)等の芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを酸結合剤の存在下、界面重合させて得られるポリカーボネートは、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性にも優れていることから、光学材料として各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などに利用されている。しかしながら、芳香族ジヒドロキシ化合物としてBPAだけを用いてなるポリカーボネートでは、光弾性定数が大きく、熔融流動性が比較的悪いために成形品の複屈折が大きくなり、また屈折率は1.58と高いものの分散の程度を表すアッペ数が30と低く、屈折率とアッペ数とのバランスが悪いため、広く光記録材料や光学レンズ等の用途に用いられるには十分な性能を有していないという欠点がある。このようなBPA-ポリカーボネートの欠点を解決する目的で、BPAとトリシクロ(5.2.1.0^{2,6})デカンジメタノール(以下、TCDDMと記す)の共重合ポリカーボネートが提案されている(特開昭64-66234号公報)。しかしながら、この共重合ポリカーボネートの製造方法は、①BPAのビスクロロホルメートとTCDDMあるいはTCDDM及びBPAとを重縮合する、②TCDDMのビスクロロホルメートとBPAあるいはBPA及びTCDDMとを重縮合する、③BPAのビスクロロホルメートとTCDDMのビスクロロホルメートとの混合物とBPA及び/又はTCDDMとを重縮合する方法が述べられているにすぎない。このような、脂肪族ジヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の共重合体の製造において、ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメートを製造し、その後ジヒドロキシ化合物と重縮合させるという2段階の反応では、製造工程も複雑になり、その結果として製造コストも高くなる欠点があった。別の製造方法としては、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とを熔融状態で重縮合させるエステル交換法が知られている。しかし、この製造方法では高温長時間の重合条件となるため着色しやすく、特に、脂肪族構造を含有するポリカーボネートではその傾向が顕著であり、良好な色相を有する高分子量のポリマーを得るのは困難であった。

【0003】

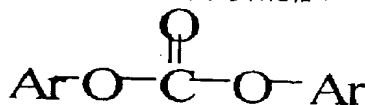
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記のような従来技術に伴う問題点を解決するものであり、エ

3

ステル交換法により色相に優れた高分子量の芳香族-脂肪酸共重合ポリカーボネート樹脂を効率良く製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エステル交換触媒の存在下、芳香族炭酸ジエステルと脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物とを重縮合させて芳香族-脂肪酸共重合ポリカーボネートを製造する方法において、(1)上記芳香族炭酸ジエステルと脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物の混合物を少なくとも一基以上の堅型重合槽内で重縮合させて重量平均分子量3000~20000のポリマーを生成する第1工程と、(2)第1工程で生成したポリマーをダブルヘリカルリボン翼を具備する堅型重合槽に導き重量平均分子量20000~40000のポリマーを生成する第2工程と、(3)第2工程で生成したポリマーを2本の回転軸と、それら2本の回転軸にそれぞれ相対して軸に対して直角方向に取り付けられた複数個の環状の支持板とそれら環状の支持板の各先端に支持板に対して直角方向に取り付けられた掻き取り板とで構成された複数個の撹拌翼を有していると共に、前記2本の回転軸にそれぞれ取り付けられた相*



【0007】(式中Arは1価の芳香族基であり、Arは同一であっても異なってもよい。)

【0008】上記(III)式で表される芳香族炭酸ジエステルは、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ジキシリルカーボネート、ビスプロピルフェニルカーボネート、ビスオクチルフェニルカーボネート、ビスノニルフェニルカーボネート、ビスメトキシフェニルカーボネート、ビスエトキシフェニルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート等が例示されるが、特に好ましくはジフェニルカーボネートが挙げられ、塩素含有量は、1ppm以下であることが好ましい。芳香族炭酸ジエステルは、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97~1.2モルの量で用いられることが好ましく、特に好ましくは1.00~1.10モルの量である。

【0009】本発明の反応に用いられる脂環構造を有するジヒドロキシ化合物としては、例えば、トリシクロ

(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノール、β, β, β', β'-テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン-3, 9-ジエタノール(スピログリコール)、ペンタシクロ[9, 2, 1, 1^{3,9}, 0^{2,10}, 0^{4,8}]ペンタデカンジメタノール、ペンタシクロ[9, 2, 1, 1^{4,7}, 0^{2,10}, 0^{3,8}]ペンタデカンジメタノール、2, 6-デカリンジメタノール

4

*対応する撹拌翼が軸方向から見て90度の位相角となるように配置されており、且つ前記2本の回転軸を一方の撹拌翼の先端が他方の回転軸に近接して通過するように保持しつつ回転させる回転機構を備えた横型重合槽に供給して重縮合させ、重量平均分子量40000~70000の色相に優れた高分子量ポリカーボネートを生成する第3工程と、を経てポリカーボネートを製造することを特徴とする芳香族-脂肪酸共重合ポリカーボネートの製造方法である。さらには、第一工程で二基以上の堅型重合槽で反応を行い、一槽目の反応率を50%~85%、二槽目の反応率を90%以上とすることを特徴とする。本発明によれば、色相に優れた高分子量の芳香族-脂肪酸共重合ポリカーボネートを効率よく製造することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関わる芳香族-脂肪酸共重合ポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

【0006】本発明に用いられる芳香族炭酸ジエステルは、下記の(III)式で表される化合物である。

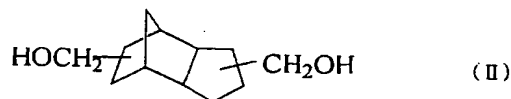
【化3】

(III)

あるいは1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。これらのうちで、特に下記(II)式で表されるトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノール(以下TCDDMと略す)が好ましい。

【0010】

【化4】

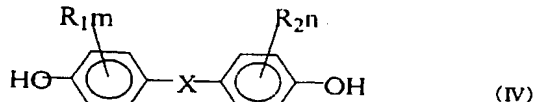


【0011】上記脂環構造を有するジヒドロキシ化合物は、不純物として含まれるカルボニル基含有量がKOH換算で1.0mg/g以下、好ましくは0.5mg/g、さらに好ましくは0.1mg/g以下であるものが用いられる。また、塩素や、Fe、Al等の全ての金属イオンについて個々の含有量がそれぞれ1ppm以下のものが好ましい。

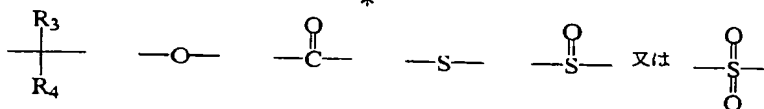
【0012】本発明の反応に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は下記(IV)式で表される化合物である。

【0013】

【化5】



(上記 (IV) 式において、Xは
【0014】

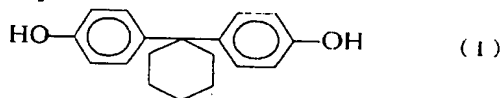


であり、ここに、R₃およびR₄は水素原子または炭素数1~10のアルキル基あるいはフェニル基であり、R₃とR₄が結合し環を形成していてもよい。R₁とR₂は水素原子または炭素数1~10のアルキル基またはハロゲンであり、R₁とR₂は同じでも異なってもよい。また、mおよびnは置換基数を表し0~4の整数である。)

【0015】上記 (IV) 式で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル) プロパン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等のビスフェノール類；4, 4'-ジヒドロキシジビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジビフェニル等のビフェノール類；ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン等が挙げられる。これらのうちで、特に下記 (I) 式で表される1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (以下、BPZと記す) が好ましい。また、前記 (IV) 式で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を2種類以上併用して用いる事もできる。

【0016】

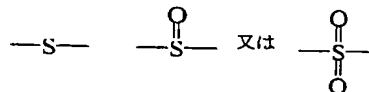
【化7】



【0017】本発明では、エステル交換触媒として塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、特にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物などが挙げられ、これらの化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0018】このようなアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコール等が用いられ、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カ

*【化6】



リウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、フェニルリン酸2カリウム、フェニルリン酸2リチウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0019】また、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコール等が用いられ、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム、等が用いられる。

【0020】含窒素化合物としては、4級アンモニウムヒドロキシド、4級アンモニウム塩類、アミン等が用いられ、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、等のアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、等の2級アミン、メチルアミン、エチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、等のイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いられる。

【0021】これらの触媒は、脂環構造を有するジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 10^{-9} ～ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-5} モルの量で用いられる。

【0022】触媒の添加方法は水溶液として第一堅型重合槽に添加する方法や、あらかじめ原料と混合した後に重合槽に添加する方法が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0023】本発明の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートにおいては、原料として用いた芳香族ジヒドロキシ化合物由来の構成単位 (A) と脂環式脂肪族ジヒドロキシ化合物由来の構成単位 (B) のモル比 (A) / (B) が、 $90/10$ ～ $10/90$ であることが好ましく、さらに好ましくは $80/20$ ～ $20/80$ が好ましい。すなわち、この構成単位のモル比 (A) / (B) が $10/90$ より低いと耐熱性に劣るものとなり、 $90/10$ より高いと光弾性定数、吸水率などが高くなり、さらに屈折率とアッペ数のバランスが悪くなり光学材料としては好ましくない。

【0024】次に、本発明に関わる芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法の例を図1に基づいて説明する。

【0025】本発明の第一工程における重合槽は1～4槽、好ましくは2～3槽が適当である。1槽でも所定の分子量まで重合度を上げることは可能であるが、反応温度を上げるか或いは滞留時間を長くとり必要があり、着色の原因となってしまう。また5槽以上ではコスト的に効率的ではない。1槽目の反応率は50%～85%、好ましくは60%～85%、2槽目の反応率は90%以上、好ましくは95%以上となるように反応条件を設定することが望ましい。反応率は原料供給量と芳香族モノヒドロキシ化合物の留去量から算出した。通常、供給されるモノマーのモル比 (芳香族炭酸ジエステル/ジヒドロキシ化合物) は0.97～1.2好ましくは1.0～1.10が適当である。反応時、特に反応初期においては未反応の芳香族炭酸ジエステルが重合の進行とともに副生する芳香族モノヒドロキシ化合物と共沸し、反応系外へ排出されてしまう。すなわち反応槽数を減らす為に反応温度や減圧度を上げて分子量を上げようとすると、芳香族炭酸ジエステルが、より多く反応系外へ排出されモノマーモル比が低下し、最終的に高分子量のポリマーを得ることができない。通常は、芳香族炭酸ジエステルの該排出分を考慮し、あらかじめモノマーモル比を大きめに設定したり、或いは排出部に環流管を設け、芳香族炭酸ジエステルを環流させる等の方策を行うが、前者は芳香族炭酸ジエステルを多く使用するため効率的ではなく、また後者では環流比を大きくすると熱履歴を受けるため着色原因となる。第一工程における堅型重合槽で使用する攪拌翼に特に制限はなく、例えばタービン翼、パドル翼、アンカー翼、ヘリカルリボン翼、ダブルヘリ

カルリボン翼、フルゾーン翼、サンメラ翼、マックスブレンド翼等が挙げられるが、この中でもマックスブレンド翼が好ましい。第一工程は上記攪拌翼6を有する堅型重合槽1aに窒素雰囲気下、芳香族炭酸ジエステル、芳香族ジヒドロキシ化合物及び触媒の混合液を原料導入管2、脂環構造を有するジヒドロキシ化合物を原料導入管3から導入し、副生成物を排出管5から系外に除去しながら反応を進める。重量平均分子量が3000～20000に達するまでは直列に配した1～4槽の重合槽を用いて連続的に反応を進行させることができる。反応温度は通常100～300℃、好ましくは160～250℃の範囲であり、反応圧力は、常圧～10Paの範囲で適宜選択される。

【0026】次に第二工程として第一工程で得られた重量平均分子量が3000～20000のポリマーをダブルヘリカルリボン翼7を有する堅型重合槽1dに供給し、副生成物を排出管5から系外に除去しながら更に重合を進行させ、重量平均分子量が20000～40000に達するまで反応を進める。反応温度は通常180～300℃、好ましくは200～250℃の範囲であり、反応圧力は、1333Pa以下である。

【0027】次に第三工程として第二工程で得られた重量平均分子量が20000～40000のポリマーを2本の回転軸と、それら二本の回転軸にそれぞれ相対応して軸に対して直角方向に取り付けられた複数個の環状の支持板とそれら環状の支持板の各先端に支持板に対して直角方向に取り付けられた掻き取り板とで構成された複数個の攪拌翼を有していると共に、前記2本の回転軸にそれぞれ取り付けられた相対応する攪拌翼が軸方向から見て90度の位相角となるように配置されており、且つ前記2本の回転軸を一方の攪拌翼の先端が他方の回転軸に近接して通過するように保持しつつ回転させる回転機構を備えた横型重合槽4に供給して副生成物を排出管5から系外に除去しながら重量平均分子量が40000～70000に達するまで反応を進める。生成したポリマーは反応器下部に設けられた、スクリー10、ギアポンプ8cにより排出される。反応温度は200～300℃、好ましくは240～270℃の範囲であり、反応圧力は400Pa以下、好ましくは70Pa以下である。

【0028】本発明の各工程の実施は、連続式、回分式、連続と回分の組み合わせ式等があり、いずれの方法でも良い。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。本発明により得られた脂肪族-芳香族ポリカーボネートの分析は、下記の測定方法により行った。

【0030】重量平均分子量 (Mw)
GPC (Shodex GPC system 11) を用い、ポリスチレン換算分子量 (重量平均分子量: M

w)として測定した。展開溶媒にはクロロホルムを用いた。

溶液色相 (YI 値)

サンプル8.0gを塩化メチレン80mlに溶解し、5.0cm石英ガラスセルを用いてYI値(イエローインデックス)を測定した、色差計は日本電色工業社製スペクトロカラーメーターSE-2000を使用した。

【0031】実施例1

実質的に酸素の存在しない窒素ガス雰囲気下、第1堅型
10 攪拌重合槽(反応条件:13329Pa、205℃、攪拌速度160rpm)での原料モル比(ジフェニルカーボネート/ (BPZ+TCDDM))が1.01となるように、触媒として水酸化ナトリウムをBPZ(mol)に対して6μmol、及びジフェニルカーボネートとBPZとを一定比率(ジフェニルカーボネート/BPZ(モル比)=2.02)で混合調製した熔融混合物を54.3kg/hの流量で、第1重合槽に連続的に供給し、また、同時にTCDDMを15.2kg/hの流量で連続的に供給し、第1重合槽での平均滞留時間が60分となるように槽底部のポリマー排出ラインから排出しつつ液面レベルを一定に保った。槽底より排出された重合液(プレポリマー)は、引き続き第2、第3、第4の堅型重合槽並び*

*に第5の横型重合槽(日立製作所製 メガネ翼重合機(商品名))に逐次連続供給された。平均滞留時間は第2~第4の堅型重合槽が各60分、第5横型重合槽は90分となるように液面レベルを制御し、また同時に副生するフェノールの留去も行った。使用した攪拌翼は第1、2、3堅型重合槽はマックスブレンド翼、第4堅型重合槽はダブルヘリカルリボン翼とし、液面制御は第1、2堅型重合槽はバルブ開度、第3、第4、第5重合槽は抜き出し口に設置したスクリー、ギアポンプの回転数により調節した。第2~第5重合槽各槽の重合条件はそれぞれ、第2重合槽(220℃、1999Pa、攪拌速度160rpm)、第3重合槽(230℃、40Pa、攪拌速度60rpm)、第4重合槽(240℃、40Pa、攪拌速度20rpm)、第5横型重合槽(245℃、40Pa、攪拌速度5rpm)とした。横型重合槽から排出されるポリマーの品質の経時変化がなくなるまで約12時間連続運転を行った。得られた脂肪族-芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は56000、YIは1.07であった。表1に第1重合槽~第5重合槽までの重量平均分子量とYI値を示した。

【0032】

【表1】

	第1重合槽	第2重合槽	第3重合槽	第4重合槽	第5重合槽
Mw	2650	6700	17200	25600	56000
YI 値	0.90	0.91	0.96	1.00	1.07

【0033】 比較例1

実施例1において、横型重合槽5を使用する代わりにダブルヘリカルリボン翼を攪拌翼として具備した堅型重合槽を使用する以外は同様の反応条件にて重合を行った。その結果、得られたポリマーの重量平均分子量は49300、YIは1.04であった。

【0034】 比較例2

実施例1において横型重合槽としてNEW-SCR翼(三菱重工業製)を有する横型重合槽を使用する以外は同様の反応条件にて重合を行った。その結果、得られたポリマーの重量平均分子量は58900、YIは1.34であった。

【0035】

30 【発明の効果】本発明によれば、エステル交換法により色相に優れた高分子量の芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂を効率よく製造することができる。

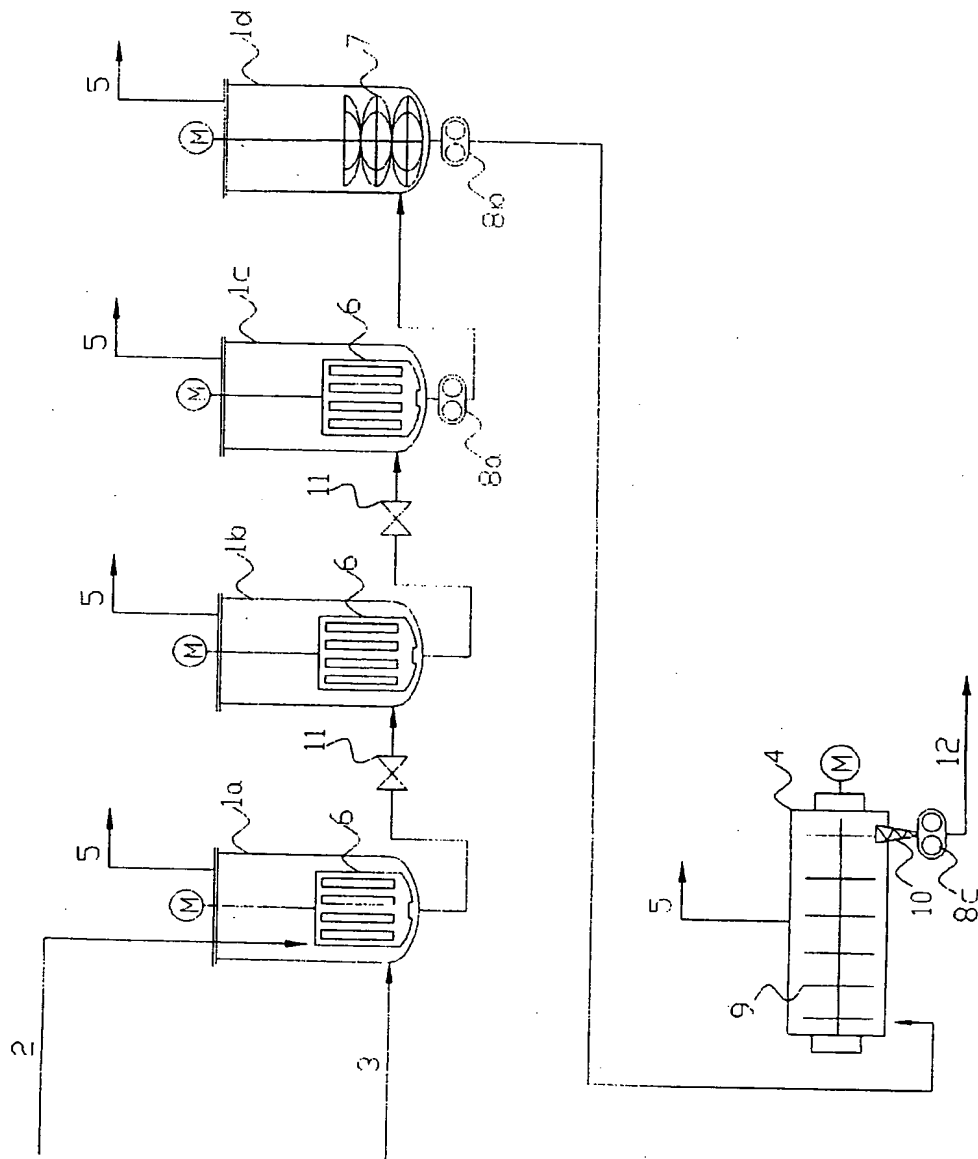
【図面の簡単な説明】

【図1】芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造装置の概略図である。

【符号の説明】

40 1a 堅型重合槽、1b 堅型重合槽、1c 堅型重合槽、1d 堅型重合槽、2 原料導入管、3 原料導入管、4 横型重合槽、5 副生成物排出管、6 攪拌翼、7 ダブルヘリカルリボン翼、8a ギアポンプ、8b ギアポンプ、8c ギアポンプ、9 メガネ翼、10 スクリー、11 コントローバルブ、12 樹脂排出管

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 俊広

三重県四日市市日永東2丁目4番地16号

三菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AC02 AD01 AD10
BB12A BB12B BD05A BD05C
BD07A BD09A BE05A BE05B
BF14A BF14B BG08X BH02
DB07 DB11 DB13 HA01 HC05A
JA091 JA121 JA171 JA261
JA301 JB131 JB171 JC031
JC091 JC221 JC581 JC731
JF021 JF031 JF041 JF051
JF131 JF141 JF151 JF161
KC03 KE15 LA06 LA10